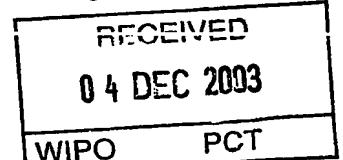


Rec'd PCT/PTO 14 APR 2005

PCT/JP03/13222

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.10.03



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2002年10月17日
Date of Application:

出願番号 特願2002-302887
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2002-302887]

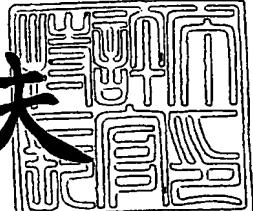
出願人 本州化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-309588

【書類名】 特許願
【整理番号】 H-390
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 39/17
【発明者】
【住所又は居所】 和歌山県和歌山市小雜賀二丁目5番115号 本州化学
工業株式会社内
【氏名】 里見 亨史
【発明者】
【住所又は居所】 和歌山県和歌山市小雜賀二丁目5番115号 本州化学
工業株式会社内
【氏名】 大野 裕康
【特許出願人】
【識別番号】 000243272
【氏名又は名称】 本州化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100105061
【弁理士】
【氏名又は名称】 児玉 喜博
【代理人】
【識別番号】 100122954
【弁理士】
【氏名又は名称】 長谷部 善太郎
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 056845
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

特願2002-302887

ページ： 2/E

【プルーフの要否】 要

出証特2003-3095888

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規な4, 4' -ジヒドロキシフェニルービシクロヘキセン類

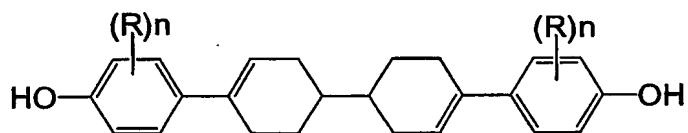
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式1で表される4, 4' -ジヒドロキシフェニルービシクロヘキセン類。

(式中、Rは炭素原子数1～4のアルキル基を表し、nは0又は1～3の整数を示す。)

【化1】

一般式1



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、いずれのヒドロキシフェニル基にも、置換基がないか、又は両方のヒドロキシルフェニル基に共に低級アルキル基を有する新規な4, 4' -ジヒドロキシフェニルービシクロヘキセン類に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、1, 4-ヒドロキシフェニル置換シクロヘキセン類に関しては、例えば、ケミカルアブストラクトにカルボキシメチル基とナフチル基が置換されたもの(CAS登録番号101789-46-2)、フェニル基が置換されたもの(CAS登録番号202266-25-9)等が開示されている。

しかしながら、ビシクロヘキセン骨格を持つ、4, 4' -ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類は知られていない。

これらの4, 4' -ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類は、上述のシクロヘキセン骨格を持つ化合物よりも、融点の向上、耐熱性、耐候性等の性能の向上が期待され、それ自体、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタ

ン、等の合成樹脂原料、表示素子、半導体等のフォトレジスト等の原料として有用である。

【0003】

さらに、4, 4' -ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類は、種々の有用な化合物の中間体としても有用である。例えば、4, 4' -ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類のシクロヘキセン部分を脱水素することにより、4, 4' -ヒドロキシフェニル置換ビフェニルとすることができ、あるいは4, 4' -ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキサンとすることができ、これらもまた、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、等の合成樹脂原料、表示素子、半導体等のフォトレジスト等の原料として有用性が期待できる。

【0004】

【特許文献】

特開2000-34248号公報

【非特許文献】

CAS登録番号 101789-46-2

CAS登録番号 202266-25-9

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、いずれのヒドロキシフェニル基にも置換基がないか、又は両方のヒドロキシルフェニル基に共に低級アルキル基を有する新規な4, 4' -ジヒドロキシフェニルビシクロヘキセン類を提供することにある。

【0006】

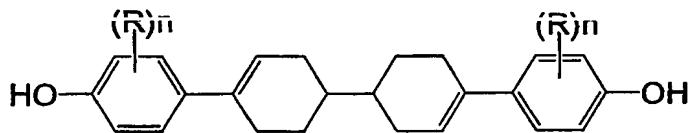
【課題を解決するための手段】

本発明による新規な4, 4' -ジヒドロキシフェニルビシクロヘキセン類は下記一般式1で表される。

【0007】

一般式1

【化1】



(式中、Rは炭素原子数1～4のアルキル基を表し、nは0又は1～3の整数を示す。)

【0008】

上記一般式1において、Rは炭素数1～4のアルキル基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、プロピル基又はブチル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。またnは0又は1～3の整数を示す。

【0009】

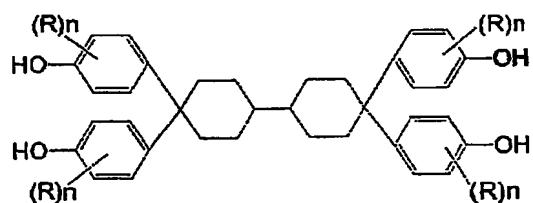
本発明による4, 4' -ジヒドロキシフェニルービシクロヘキセン類すなわち、4, 4' -ジヒドロキシフェニルービシクロヘキセンー3類の具体例としては、例えば、4, 4' -ジ(4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3、4、4' -ジ(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3、4、4' -ジ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3、4、4' -ジ(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3、4、4' -ジ(3, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3、4、4' -ジ(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3、4、4' -ジ(2, 3, 6-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3、4、4' -ジ(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3、4、4' -ジ(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3、4、4' -ジ(3-nプロピル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3、4、4' -ジ(3-nブチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3、4、4' -ジ(3-イソブチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3又は4、4' -ジ(3-tブチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセンー3等を挙げることができる。

【0010】

このような、本発明における一般式1で表される4, 4' -ジヒドロキシフェニルービシクロヘキセン類は、例えば下記一般式2で表される4, 4, 4'、4' -テトラヒドロキシフェニルービシクロヘキサン類を、好ましくはアルカリ触媒の存在下に熱分解することにより得ることができる。

一般式2

【化2】



(式中、R及びnは一般式1のそれと同一である)

【0011】

本発明による4, 4' -ジヒドロキシフェニルービシクロヘキセン類の製造のための出発原料である上記一般式2で表される4, 4, 4'、4' -テトラヒドロキシフェニルービシクロヘキサン類としては、具体的には、例えば4, 4, 4', 4' -テトラ(4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサン、4, 4, 4', 4' -テトラ(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサン、4, 4, 4', 4' -テトラ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサン、4, 4, 4', 4' -テトラ(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサン、4, 4, 4', 4' -テトラ(3, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサン、4, 4, 4', 4' -テトラ(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサン、4, 4, 4', 4' -テトラ(2, 3, 6-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサン、4, 4, 4', 4' -テトラ(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサン、4, 4, 4', 4' -テトラ(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサン、4, 4, 4', 4' -テトラ(3-nプロピル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサン、4, 4, 4', 4' -テトラ(3-イソブチル-4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサン

フェニル) ビシクロヘキサン、4, 4, 4'、4' - テトラ(3-tブチル-4-ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン等を挙げることができる。

【0012】

上記一般式2で表される4, 4, 4'、4' - テトラヒドロキシフェニルービシクロヘキサン類は、例えば、特開2000-34248号公報に記載されているように、酸触媒の存在下に、4, 4' - ビシクロヘキサノンと置換フェノール類を反応させることにより容易に得ることができる。

【0013】

上記一般式2で表される4, 4, 4'、4' - テトラヒドロキシフェニルービシクロヘキサン類の熱分解は、触媒の不存在下に行ってもよいが、好ましくは、アルカリ触媒の存在下に行われる。このアルカリ触媒としては、特に、限定されるものではないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、ナトリウムフェノキシド、カリウムフェノキシド等のアルカリ金属フェノキシド、水酸化マグネシウム又は水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物等を挙げができる。これらの中では、特に、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好ましく用いられる。

【0014】

このように、アルカリ触媒を用いる場合は、アルカリ触媒は、4, 4, 4'、4' - テトラヒドロキシフェニルービシクロヘキサン類100重量部に対して、通常、0.01～30重量部、好ましくは0.1～15重量部の範囲で用いられる。

触媒の使用形態は、特に制限はないが、仕込み操作が容易である点から、好ましくは、10～50重量%の水溶液として用いられる。

上記4, 4, 4'、4' - テトラヒドロキシフェニルービシクロヘキサン類の熱分解は、出発原料である4, 4, 4'、4' - テトラヒドロキシフェニルービシクロヘキサン類及び／又は目的物である4, 4' - ジヒドロキシフェニルービシクロヘキセン類の融点が高いので、熱分解温度において、その液状性の改善を

図るため、さらには、生成した目的物の熱重合を防止するために、好ましくは、反応溶媒の存在下に行われる。

【0015】

上記溶媒としては、熱分解温度において不活性であり、しかも、反応混合物から溜出しない溶媒であれば、特に限定されるものではないが、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール等のポリエチレングリコール類、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール類、グリセリン等の多価アルコール類が用いられる。

また、市販の有機熱媒体である「サームエス」(新日鉄化学株式会社製) 又は「SK

—OIL」(綜研化学株式会社製) 等も用いられる。

このような溶媒は、用いるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類100重量部に対して、通常、20～2000重量部、好ましくは、100～800重量部の範囲で用いられる。

4, 4, 4'、4'—テトラヒドロキシフェニルービシクロヘキサン類の熱分解は、通常、150～300℃の範囲、好ましくは、180～250℃の範囲の温度で行われる。

熱分解温度が低すぎるとときは、反応温度が遅すぎ、他方、熱分解温度が高すぎるとときは、望ましくない副反応が多くなるからである。また、熱分解の反応圧力は、特に限定されるものではないが、通常、常圧乃至減圧下の範囲であり、例えば、1～760mmHgゲージの範囲、好ましくは、10～50mmHgゲージの範囲である。

【0016】

このような反応条件において、4, 4, 4'、4'—テトラヒドロキシフェニルービシクロヘキサン類の熱分解は、通常、1～6時間程度で終了する。熱分解反応は、例えば、分解反応によって生成するアルキルフェノール類の溜出がなくなった時点をその終点とすることができます。

好ましい態様によれば、例えば、反応容器にヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類トテトラエチレングリコール等の溶媒を仕込み、温

度190～220℃、圧力10～50mmHgゲージで3～6時間程度、分解反応によって生成したアルキルフェノール類を溜去しながら、攪拌することによって行われる。このようにして、4, 4, 4'、4'－テトラヒドロキシフェニル－ビシクロヘキサン類を熱分解することによって本発明による4, 4'－ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類を、通常、90%程度の反応収率にて得ることができる。

【0017】

本発明の目的生成物の4, 4'－ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類は、それ自体、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン等の合成樹脂の原料又は表示素子、半導体等のフォトレジスト等の原料として有用性が期待される。

さらに、本発明による4, 4'－ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類は、種々の有用な化合物の中間体としても有用である。例えば、4, 4'－ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類のシクロヘキセン部分を脱水素することにより、4, 4"－ヒドロキシフェニル置換ビフェニルとすることができ、あるいは、4, 4'－ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類のシクロヘキセン部分を水素添加することにより、4, 4"－ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキサンとすることができ、これらも、また、液晶ポリエステル、ポリカーボネート又はポリウレタン等の合成樹脂原料、表示素子又は半導体等のフォトレジスト等の原料として有用性が期待できる。

【0018】

本発明を実施例により、さらに詳しく説明する。

【参考例1】

4, 4, 4'、4'－テトラ(4－ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサン(式3の化合物)の合成；

フェノール209.4g、ドデシルメルカプタン2.4g及びメタノール18.9gを反応容器(1L容量の4つ口フラスコ)に仕込み、反応容器内を窒素置換した。次いで、攪拌下に、塩化水素ガスを吹き込みながら、温度40℃において、4, 4'－ビシクロヘキサン24.2gとフェノール24.2gをメタノ

ール24. 2 gに溶解した溶液を、3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに、同温度で、攪拌下に、17時間反応を行った。

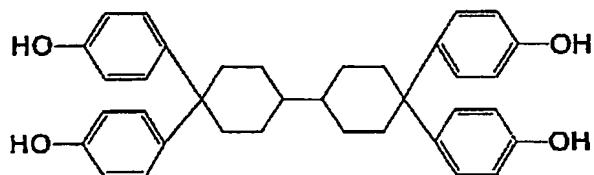
反応終了後、反応終了混合液に、75%リン酸水溶液2.5 g、次いで16%水酸化ナトリウム水溶液111.8 gを加えてPH6に中和した。中和後の溶液に、加温下にメチルイソブチルケトン92.7 gと水75.1 gの混合溶液を加え、冷却して晶析、次いで濾過、乾燥を行い、純度91.3%（高速液体クロマトグラフィー分析による）の4,4',4'、4'一テトラ（4-ヒドロキシフェニル）ビシクロヘキサン63.3 gを淡赤白色固体として得た。

原料4,4'一ビシクロヘキサノンに対する収率は89.6モル%であった。

【0019】

式3

【化3】



【0020】

【実施例1】

4,4'一ジ（4-ヒドロキシフェニル）ビシクロヘキセンー3（式4の化合物）の合成；

上記参考例1で得られた4,4',4''、4'''一テトラ（4-ヒドロキシフェニル）ビシクロヘキサン（純度91.3%）63.3 g（0.112モル）、テトラエチレングリコール212 g及び純水70.5 gとを反応容器（1L容量の4つ口フラスコ）に仕込み、反応容器内を窒素置換した後、これに48%水酸化ナトリウム水溶液3.9 g（0.0468モル）を添加し、反応容器内圧を約3.0 Kpaの減圧とし、温度203℃において、3時間、熱分解反応を行った。

溜出物が溜出しなくなった時点を熱分解反応の終点とした。反応終了後、得られた反応混合物に蒸留水41.8 gと50%酢酸水溶液を加えて、PH6程度に中和して、スラリー液を得た。

このようにして得られた上記スラリー液にメタノール83gを加え、晶析し、次いで濾過を行って、淡黄色固体37.3gを得た。次いで、300mlの4つ口フラスコに、得られた淡黄色固体37.3gと水149.4gを仕込み、窒素置換した後、温度82℃において、2時間攪拌した後、スラリー液を冷却、濾過、次いで乾燥を行い、純度97.4%（高速液体クロマトグラフィー分析による）の4,4'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキセン-3,29.9gを淡黄色粉体として得た。

原料4,4',4'-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)ビシクロヘキサンに対する収率は73.4モル%であった。

融点：318℃（示差熱分析法）

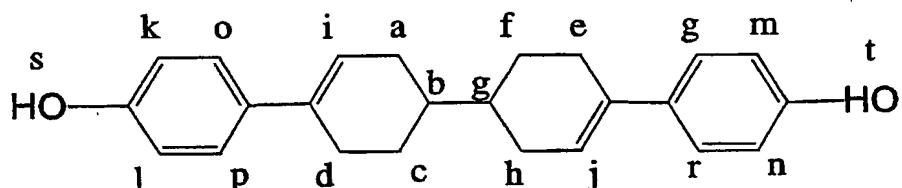
分子量：347 (M+H) (質量分析法)

プロトンNMR (400MHz、溶媒 DMSO-d)

【0021】

式4

【化4】



帰属	δ (ppm)	シグナル	プロトン数
a ~ h	1.29~1.43 1.94~1.96 2.21~2.44	m	14
i + j	5.99	s	2
k ~ r	6.69、7.22	d	8
s + t	9.31	s	2

【0022】

【発明の効果】

本発明の新規4,4'-ヒドロキシフェニル置換ビシクロヘキセン類は、いずれのヒドロキシフェニル基にも置換基がないか、又は両方のヒドロキシルフェニル基に共に低級アルキル基を有し、且つ上述のシクロヘキセン骨格を持つ化合物

よりも、融点の向上、耐熱性、耐候性等の性能の向上が期待される。また、それ自体、液晶ポリエステル、ポリカーボネート又はポリウレタン等の合成樹脂原料、表示素子、半導体等のフォトレジスト等の原料又は種々の有用な化合物の中間体としても有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規 4, 4' -ジヒドロキシフェニルービシクロヘキセン類の提供。

【解決手段】 4, 4, 4'、4' -テトラヒドロキシフェニルービシクロヘキサン類を、好ましくはアルカリ触媒の存在下に熱分解することにより製造する。

【選択図面】 化1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-302887
受付番号	50201563320
書類名	特許願
担当官	鎌田 栄規 8045
作成日	平成14年11月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月17日
【特許出願人】	
【識別番号】	000243272
【住所又は居所】	東京都中央区京橋1丁目1番1号
【氏名又は名称】	本州化学工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100105061
【住所又は居所】	東京都千代田区外神田2丁目17番2号 延寿お茶の水ビル3階 児玉特許事務所
【氏名又は名称】	児玉 喜博
【代理人】	
【識別番号】	100122954
【住所又は居所】	東京都千代田区外神田2-17-2 延寿お茶の水3F
【氏名又は名称】	長谷部 善太郎

次頁無

特願2002-302887

出願人履歴情報

識別番号 [000243272]

1. 変更年月日 1997年 2月17日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都中央区京橋1丁目1番1号

氏 名 本州化学工業株式会社